

## POLYMER COMPOSITION AND COMPOSITE MEMBRANE

**Patent number:** JP2002037966

**Publication date:** 2002-02-06

**Inventor:** GOTO KOHEI; MASAKA FUSAZUMI

**Applicant:** JSR CORP

**Classification:**

- **international:** C08G61/12; C08L27/18; C08L27/22; C08L65/00; C09D127/18; C09D165/00; H01B1/06; H01B1/12; H01G9/025; H01G9/028; C08G61/00; C08L27/00; C08L65/00; C09D127/18; C09D165/00; H01B1/06; H01B1/12; H01G9/022; (IPC1-7): C08L27/18; C08G61/12; C08L27/22; C08L65/00; C09D127/18; C09D165/00; H01B1/06; H01B1/12; H01G9/025; H01G9/028

- **european:**

**Application number:** JP20000220273 20000721

**Priority number(s):** JP20000220273 20000721

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2002037966

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a composite membrane, keeping gas blocking tendency without impairing proton conductivity and also having improved tenacity compared to a membrane composed only of a sulfonated polyarylene. **SOLUTION:** This polymer composition comprises mainly (A) a tetrafluoroethylene copolymer having proton conductivity, (B) a sulfonated polyarylene and (C) an organic solvent, and the composite membrane is obtained by casting and drying the polymer composition.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-37966

(P2002-37966A)

(43)公開日 平成14年2月6日 (2002.2.6)

(51)Int.Cl.  
C 08 L 27/18  
C 08 G 61/12  
C 08 L 27/22  
65/00  
C 09 D 127/18

識別記号

F I  
C 08 L 27/18  
C 08 G 61/12  
C 08 L 27/22  
65/00  
C 09 D 127/18

テマコト(参考)  
4 J 0 0 2  
4 J 0 3 2  
4 J 0 3 8  
5 G 3 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-220273(P2000-220273)

(22)出願日 平成12年7月21日 (2000.7.21)

(71)出願人 000004178  
ジェイエスアール株式会社  
東京都中央区築地2丁目11番24号  
(72)発明者 後藤 幸平  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内  
(72)発明者 真坂 房澄  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内  
(74)代理人 100085224  
弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 重合体組成物および複合膜

(57)【要約】

【課題】 プロトン伝導性を損なうことなく、ガス遮断性を維持し、さらにスルホン化ポリアリーレンのみからなる膜に比べて韌性を改善した複合膜を提供する。

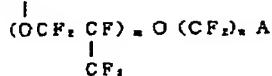
【解決手段】 (A) プロトン伝導性を有するテトラフルオロエチレン共重合体、(B) スルホン化ポリアリーレン、および(C) 有機溶媒を主成分とする重合体組成物、ならびに、この重合体組成物を流延・乾燥して得られる複合膜。

1

### 【特許請求の範囲】

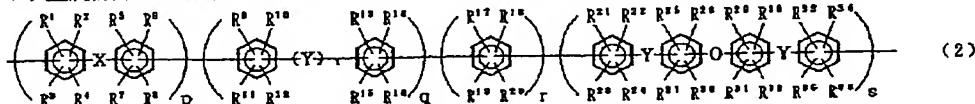
【請求項1】 (A) プロトン伝導性を有するテトラフルオロエチレン共重合体、(B) スルホン化ポリアリレン、および(C) 有機溶媒を主成分とする重合体組成物。

$$= (CF_1, CF_2)_* = (CF_1, CF)_*, =$$



(1)

〔一般式(1)中、 $x$ は1~30の数、 $y$ は10~2、  
000の数、 $m$ は0~10の数、 $n$ は1~10の数、 $A$   
は- $SO_4$ 、 $Z$ または- $COOZ$ （ここで、 $Z$ は水素原子  
またはアルカリ金属原子である）を示す。〕



〔一般式(2)中、Xは $-CQ'Q''$ －（ここで、Q、Q'は同一または異なり、ハロゲン化アルキル基、アルキル基、水素原子、ハロゲン原子またはアリール基を示す）で表される基およびフルオレニレン基の群から選ばれる基であり、R<sup>1</sup>～R<sup>5</sup>は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子または1価の有機基を示し、Yは $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ および $-SO-$ 基の群から選ばれる基であり、pは0～100モル%、qは0～100モル%、rは0～100モル%、sは0～100モル%（ただし、p+q+r+s=100モル%）、tは0か1である。〕

【請求項4】 (A) 成分が5～90重量%、(B) 成分が95～10重量%〔ただし、(A)+(B)=100重量%〕である請求項1～3いずれか1項記載の重合体組成物。

【請求項5】 請求項1～4いずれか1項記載の重合体組成物を基体に塗布し、乾燥してなる複合膜。

## 【発明の詳細な説明】

[0 0 0 1]

【発明の属する技術分野】本発明は、エラストマー状のプロトン伝導性を有するテトラフルオロエチレン共重合体、スルホン化ポリアリーレンおよび有機溶媒を主成分とする重合体組成物、およびこの組成物から得られ、プロトン伝導性を損なうことなく、ガス遮断性を維持しつつ、スルホン化ポリアリーレンからなる膜の強度や韌性を改善した複合膜に関する。

[0002]

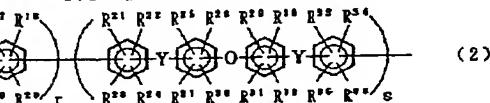
【従来の技術】電解質は、通常、(水)溶液で用いられることが多い。しかし、近年、これを固体系に置き替えていく傾向が高まってきている。その第1の理由としては、例えば、上記の電気・電子材料に応用する場合のプロセッシングの容易さであり、第2の理由としては、堅薄短小・高電力化への移行である。従来、プロトン伝導

\* 【請求項2】 (A) プロトン伝導性を有するテトラフルオロエチレン共重合体が式(1)で表される構造単位からなる請求項1記載の重合体組成物。

〔七〕

10※【請求項3】(B)スルホン化ポリアリーレンが式(2)で表される構造単位からなる重合体のスルホン化物である請求項1記載の重合体組成物。

[化2]



性材料としては、無機物からなるもの、有機物からなるものの両方が知られている。無機物の例としては、例えば水和化合物であるリン酸ウラニルが挙げられるが、これら無機化合物は界面での接触が充分でなく、伝導層を基板あるいは電極上に形成するには問題が多い。

〔0003〕一方、有機化合物の例としては、いわゆる陽イオン交換樹脂に属するポリマー、例えばポリスチレンスルホン酸などのビニル系ポリマーのスルホン化物、ナフィオン（デュポン社製）を代表とするパーカルオロアルキルスルホン酸ポリマー、パーカルオロアルキルカルボン酸ポリマーや、ポリベンズイミダゾール、ポリエーテルエーテルケトンなどの耐熱性高分子にスルホン酸基やリン酸基を導入したポリマー〔Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 7, p. 2490~2492 (1993)、Polymer Preprints, Japan, Vol. 43, No. 3, p. 735~736 (1994)、Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 3, p. 730 (1993)〕などの有機系ポリマーが挙げられる。

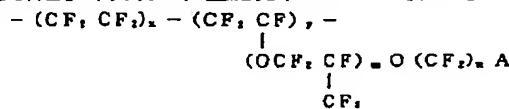
【0004】これら有機系ポリマーは、通常、フィルム状で用いられるが、溶媒に可溶性であること、または熱可塑性であることを利用し、電極上に伝導膜を接合加工できる。しかしながら、これら有機系ポリマーの多くは、プロトン伝導性がまだ充分でないことに加え、耐久性や高温（100°C以上）でのプロトン伝導性が低下してしまうことや、湿度条件下の依存性が大きいこと、あるいは電極との密着性が充分満足のいくものとはいえないから、含水ポリマー構造に起因する稼働中の過度の膨潤による強度の低下や形状の崩壊に至るという問題がある。したがって、これらの有機ポリマーは、上記の電気・電子材料などに応用するには種々問題がある。

50 [0005] さらに、米国特許第5, 403, 675号

明細書では、スルホン化された剛直ポリフェニレン（すなわち、ポリアリーレン構造を主成分とするスルホン化物）からなる固体高分子電解質が提案されている。このポリマーは、芳香族化合物を重合して得られるフェニレン連鎖からなるポリマー（同明細書カラム9記載の構造）を主成分とし、これをスルホン化剤と反応させてスルホン酸基を導入している。しかしながら、スルホン酸基の導入量の増加によって、プロトン伝導度も向上するものの、得られるスルホン化ポリマーの機械的性質を著しく損なう結果となる。そのため、優れた機械的性質を維持し、かつプロトン伝導性を発現する適正なスルホン化濃度を調整する必要がある。実際、このポリマーでは、スルホン化反応が進行しやすく、適正なスルホン酸基の導入量を制御するのは非常に困難である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の\*



(1)

【0009】〔式(1)中、 $x$ は1~30の数、 $y$ は1~2,000の数、 $m$ は0~10の数、 $n$ は1~10の数、 $A$ は $-\text{SO}_3$ 、 $Z$ または $-\text{COOZ}$ （ここで、 $Z$ は水素原子またはアルカリ金属原子である）を示す。〕

また、(B)スルホン化ポリアリーレンとしては、下記※



数、nは1～10、好ましくは1～5の数である。ここで、xが1未満では、水溶性となってしまう。一方、30を超えると、プロトン伝導度が低下する。また、yが10未満では、プロトン伝導度が低下する。一方、2,000を超えると、機械的強度が低下する。さらに、mが10を超えると、プロトン伝導度が低下する。さらに、nが5を超えると、プロトン伝導度が低下する。また、上記式(1)中、Aは、 $-SO_3^-$ 、Zまたは $-COO^-$ であり、ここで、Zは、水素原子またはナトリウムもしくはカリウムなどのアルカリ金属原子である。

【0015】(A) プロトン伝導性を有するテトラフルオロエチレン共重合体中のイオン交換容量は、0.7~1.5 meq/g、好ましくは0.8~1.2 meq/gである。

【0016】(A) 成分の具体例としては、米国・デュボン社製のナフィオン ( $x=5 \sim 13.5, y=1, 000, m \geq 1, n=2$ 、イオン交換容量 = 0.91 meq/g、 $A=-SO_3H$ )、米国・ダウケミカル社製の通称 Dow 膜 ( $m=0, n=2$ 、イオン交換容量 = 0.8 meq/g、 $A=-SO_3H$ )、旭化成工業(株)製のアシベックス (Acipex) ( $x=1.5 \sim 14, m=0 \sim 3, n=2 \sim 5$ 、イオン交換容量 = 0.9 ~ 1.0 meq/g、 $A=-SO_3H, -COOH$ )、旭硝子(株)製のフレミオン (Flemion) ( $m=0 \sim 1, n=1 \sim 5$ 、イオン交換容量 = 0.9 meq/g、 $A=-COOH$ ) などが挙げられる。

【0017】(B)スルホン化ポリアリーレン；本発明の組成物を構成する(B)成分は、好ましくは上記式(2)で表されるポリアリーレンをスルホン化したスルホン化物である。ここで、ポリアリーレンは、上記式(2)で表される繰り返し構造単位を有する。以下、式(2)において、pで括られた構造単位を「構造単位p」、qで括られた構造単位を「構造単位q」、rで括られた構造単位を「構造単位r」、sで括られた構造単位を「構造単位s」ともいう。

〔0018〕上記式(2)中、Xは、 $-C(QQ')-$ （ここで、Q、Q'は同一または異なり、ハロゲン化アルキル基、アルキル基、水素原子、ハロゲン原子またはアリール基を示す）で表される基およびフルオレニレン基の群から選ばれる基である。ここで、Q、Q'のうち、ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペニタフルオロエチレン基などが、またアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、トリル基、ペニタフルオロフェニル基などが挙げられる。上記式(2)中、 $R^1 \sim R^5$ は、同一または異なり、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、1価の有機基（例えば、ハロゲン化アルキル基、またはポリアリーレン生成の重合反応を阻害しない官能基を含む1価の有機基）を示す。 $R^1 \sim R^5$ 中、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基などが挙げら

れる。また、ハロゲン原子としては、フッ素が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロビル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロベンチル基、パーフルオロヘキシル基などが挙げられる。さらに、ポリアリーレン生成の重合反応を阻害しない官能基を含む1価の有機基としては、例えばアリールオキシ、アリールオキソ、アリールチオカルボニル、アリールオキシカルボニル、アリールチオ、アリールスルホンなどが挙げられる。これらは、また、2つ以上の官能基を含む1価の有機基、例えばアリールオキシアリールオキソ、アリールオキシアリールスルホン、アリールチオアリールオキソなどが挙げられる。さらに、これらは、アリール基の代わりに、アルキル基、アルキルアリール基、アリールアルキル基に代えて用いてもよい。さらに、上記式(2)中、Yは $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CO$  NH-、および $-SO_2-$ 基の群から選ばれた少なくとも1種であり、pは0~100モル%、qは0~100モル%、rは0~100モル%、sは0~100モル%  
20 (ただし、 $p+q+r+s=100$ モル%)、tは0か1である。】



10  
20  
30  
40  
50

ル) トリフルオロメチルフェニルメタン、ビス( p-ト  
リルスルフォニロキシフェニル) フェニルメタンなどを  
挙げることができる。上記モノマー p は、1種単独であ  
るいは2種以上を併用することができる。

〔0020〕また、式(2)において、構造単位qを構成するモノマー(以下「モノマーq」ともいう)としては、例えば、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3'-ジブロベニルビフェニル、4, 4'-ジブロモビフェニル、4, 4'-ジヨードビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3'-ジフルオロビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラフルオロビフェニル、4, 4'-ジブロモオクタフルオロビフェニル、4, 4'-メチルスルフォニロキシオクタフルオロビフェニル、3, 3'-ジアリル-4, 4'-ビス(4-フルオロベンゼンスルフルオニロキシ)ビフェニル、4, 4'-ジクロロ-2, 2'-トリフルオロメチルビフェニル、4, 4'-ジブロモ-2, 2'-トリフルオロメチルビフェニル、4, 4'-ジヨード-2, 2'-トリフルオロメチルビフェニル、ビス(4-クロロフェニル)スルフォン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、2, 4-ジクロロベンゾフェノンなどを挙げることができる。上記モノマーqは、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

〔0021〕さらに、式(2)において、構造単位 $\tau$ を構成するモノマー(以下「モノマー $\tau$ 」ともいう)としては、例えば、p-ジクロロベンゼン、p-ジブロモベンゼン、p-ジヨードベンゼン、p-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2,5-ジクロロトルエン、2,5-ジブロモトルエン、2,5-ジヨードトルエン、2,5-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2,5-ジクロロ-p-キシレン、2,5-ジブロモ-p-キシレン、2,5-ジヨード-p-キシレン、2,5-ジクロロベンゾトリフルオライド、2,5-ジブロモベンゾトリフルオライド、2,5-ジヨードベンゾトリフルオライド、1,4-ジクロロ-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼン、1,4-ジブロモ-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼン、1,4-ジヨード-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼン、2,5-ジクロロ安息香酸、2,5-ジブロモ安息香酸、2,5-ジクロロ安息香酸メチル、2,5-ジブロモ安息香酸メチル、2,5-ジクロロ安息香酸- $t$ -ブチル、2,5-ジブロモ安息香酸- $t$ -ブチル、3,6-ジクロロフタル酸無水物などを挙げることができ、好ましくはp-ジクロロベンゼン、p-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2,5-ジクロロトルエン、2,5-ジクロロベンゾトリフルオライド、2,5-ジクロロベンゾフェノン、2,5-ジクロロフェノキシベンゼンなどである。

【0022】また、上記モノマー<sub>r</sub>としては、例えば、  
m-ジクロロベンゼン、m-ジプロモベンゼン、m-ジヨードベンゼン、m-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 4-ジクロロトルエン、2, 4-ジプロモトルエン、2, 4-ジヨードトルエン、3, 5-ジクロロトルエン、3, 5-ジプロモトルエン、3, 5-ジヨードトルエン、2, 6-ジクロロトルエン、2, 6-ジプロモトルエン、2, 6-ジヨードトルエン、3, 5-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2, 6-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2, 4-ジクロロベンゾトリフルオライド、2, 4-ジプロモベンゾトリフルオライド、2, 4-ジヨードベンゾトリフルオライド、3, 5-ジクロロベンゾトリフルオライド、3, 5-ジプロモトリフルオライド、3, 5-ジヨードベンゾトリフルオライド、1, 3-ジプロモ-2, 4, 5, 6-テトラフルオロベンゼン、2, 4-ジクロロベンジルアルコール、3, 5-ジクロロベンジルアルコール、2, 4-ジプロモベンジルアルコール、3, 5-ジクロロフェノール、3, 5-ジプロモフェノール、3, 5-ジクロロ-t-ブトキシカルボニロキシフェニル、3, 5-ジプロモ-t-ブトキシカルボニロキシフェニル、2, 4-ジクロロ安息香酸、3, 5-ジクロロ安息香酸、2, 4-ジプロモ安息香酸、3, 5-ジプロモ安息香酸、2, 4-ジクロロ安息香酸メチル、3, 5-ジプロモ安息香酸メチル、2, 4-ジクロロ安息香酸メチル、2, 4-ジクロロ安息香酸-t-ブチル、3, 5-ジクロロ安息香酸-t-ブチル、2, 4-ジプロモ安息香酸-t-ブチル、3, 5-ジプロモ安息香酸-t-ブチルなどを挙げることもでき、好ましくはm-ジクロロベンゼン、2, 4-ジクロロトルエン、3, 5-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2, 4-ジクロロベンゾフエノン、2, 4-ジクロロフェノキシベンゼンなどである。

【0023】さらに、式(2)において、構造単位<sub>s</sub>を構成するモノマー(以下「モノマー<sub>s</sub>」ともいう)としては、例えば、4, 4'-ビス(4-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル、4, 4''-ビス(3-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-ブロモベンゾイル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-ブロモベンゾイル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-ヨードベンゾイル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-ヨードベンゾイル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテルなどである。

フェニル)ジフェニルエーテルなどが挙げられる。

【0024】また、上記モノマー<sub>s</sub>としては、例えば4'-ビス(4-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(4-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(3-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-ブロモベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(4-ブロモベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-ブロモベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(3-ブロモベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(4-ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(3-ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-ヨードベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテルなどが挙げられる。

【0025】さらに、上記モノマー<sub>s</sub>としては、例えば4, 4'-ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4'-ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4, 4''-ビス(3-クロロフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス(3-クロロフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-ブロモフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-ヨードフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-ヨードフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-ブロモフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-ヨードフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(3-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテルなどが挙げられる。

13

ルオロメチルスルフォニロキシフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、4, 4' - ピス (3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、3, 4' - ピス (3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、4, 4' - ピス (4-メチルスルフォニロキシフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、4' - ピス (4-メチルスルフォニロキシフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、4, 4' - ピス (3-メチルスルフォニロキシフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、3, 4' - ピス (3-メチルスルフォニロキシフェニルスルホニル) ジフェニルエーテルなどが挙げられる。

【0026】さらに、上記モノマー-sとしては、例えば  
4, 4' -ビス(4-クロロフェニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレート、3, 4' -ビス(4-クロロフェニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレート、  
4, 4' -ビス(3-クロロフェニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレート、3, 4' -ビス(3-クロロフェニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレート、  
4, 4' -ビス(4-ブロモフェニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレート、3, 4' -ビス(4-ブロモフェニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレート、  
4, 4' -ビス(3-ブロモフェニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレート、3, 4' -ビス(3-ブロモフェニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレート、  
4' -ビス(4-ヨードフェニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレート、3, 4' -ビス(4-ヨードフェニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4,  
4' -ビス(3-ヨードフェニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレート、3, 4' -ビス(3-ヨードフェニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4,  
4' -ビス(4-トリフルオロメチルスルfonyロキシフェニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレート、3, 4' -ビス(4-トリフルオロメチルスルfonyロキシフェニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4, 4' -ビス(3-トリフルオロメチルスルfonyロキシフェニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレート、3, 4' -ビス(3-トリフルオロメチルスルfonyロキシフェニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4, 4' -ビス(4-メチルスルfonyロキシフェニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレート、3, 4' -ビス(4-メチルスルfonyロキシフェニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4, 4' -ビス(3-メチルスルfonyロキシフェニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレート、3, 4' -ビス(3-メチルスルfonyロキシフェニル)ジフェニルエーテルジカルボキシレートなどが挙げられる。

[0027] さらに、上記モノマー-sとしては、例えば  
 4, 4' -ビス [ (4-クロロフェニル) -1, 1,  
 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル ] ジフェニル

10

20

30

40

50

14

〔0028〕さらに、上記モノマー-sとしては、例えば  
4, 4' -ビス [(4-クロロフェニル) テトラフルオ  
ロエチル] ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス [(3  
-クロロフェニル) テトラフルオロエチル] ジフェニル

15

10  
20  
30  
40  
50

シフェニル) デカフルオロベンチル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ピス [(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシ) デカフルオロベンチル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ピス [(4-メチルスルフルオニロキシフェニル) テトラフルオロエチル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ピス [(3-メチルスルフルオニロキシフェニル) テトラフルオロエチル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ピス [(4-メチルスルフルオニロキシフェニル) ヘキサフルオロプロビル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ピス [(3-メチルスルフルオニロキシフェニル) ヘキサフルオロプロビル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ピス [(4-メチルスルフルオニロキシフェニル) オクタフルオロブチル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ピス [(3-メチルスルフルオニロキシフェニル) オクタフルオロブチル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ピス [(4-メチルスルフルオニロキシフェニル) デカフルオロベンチル] ジフェニルエーテル、4, 4' - ピス [(3-メチルスルフルオニロキシ) デカフルオロベンチル] ジフェニルエーテルなどが挙げられる。

〔0029〕また、上記モノマーp～s以外にも、例えば、o-ジクロロベンゼン、o-ジブロモベンゼン、o-ジヨードベンゼン、o-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 3-ジクロロトルエン、2, 3-ジブロモトルエン、2, 3-ジヨードトルエン、3, 4-ジクロロトルエン、3, 4-ジブロモトルエン、3, 4-ジヨードトルエン、2, 3-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、3, 4-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、3, 4-ジクロロベンゾトリフルオライド、3, 4-ジブロモベンゾトリフルオライド、3, 4-ジヨードベンゾトリフルオライド、1, 2-ジブロモ-3, 4, 5, 6-テトラフルオロベンゼン、4, 5-ジクロロフタル酸無水物などを共重合させることができる。

【0030】ポリアリーレン中の繰り返し構造単位の割合は、上記式(2)において、pが0~100モル%、qが0~100モル%、rが0~100モル%、sが0~100モル%、好ましくは、pが50~100モル%、qが0~50モル%、rが50~100モル%、sが0~50モル%（ただし、p+q+r+s=100モル%）である。

【0031】本発明に用いられるポリアリーレンを製造する際に用いられる触媒は、遷移金属化合物を含む触媒系が好ましく、この触媒系としては、①遷移金属塩および配位子、または配位子が配位された遷移金属（塩）、ならびに②還元剤を必須成分とし、さらに、重合速度を上げるために、「塩」を添加してもよい。

〔0032〕ここで、遷移金属塩としては、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、ニッケルアセチルアセトナートなどのニッケル化合物、塩化バラジウム、臭化バラジウム、ヨウ化バラジウムなどのバラジウム化合物、塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄などの鉄化合物、塩化

コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルトなどのコバルト化合物などを挙げることができる。これらのうち特に、塩化ニッケル、臭化ニッケルなどが好ましい。

【0033】また、配位子としては、トリフェニルホスフィン、2, 2'-ビビリジン、1, 5-シクロオクタジエン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパンなどを挙げることができるが、トリフェニルホスフィン、2, 2'-ビビリジンが好ましい。上記配位子は、1種単独でまたは2種以上を組合せて用いることができる。

【0034】さらに、あらかじめ配位子が配位された遷移金属(塩)としては、例えば、塩化ニッケル2トリフェニルホスフィン、臭化ニッケル2トリフェニルホスフィン、ヨウ化ニッケル2トリフェニルホスフィン、硝酸ニッケル2-トリフェニルホスフィン、塩化ニッケル2, 2'-ビビリジン、臭化ニッケル2, 2'-ビビリジン、ヨウ化ニッケル2, 2'-ビビリジン、硝酸ニッケル2, 2'-ビビリジン、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスファイト)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)バラジウムなどを挙げることができるが、塩化ニッケル2トリフェニルホスフィン、塩化ニッケル2, 2'-ビビリジンが好ましい。

【0035】このような触媒系において使用することができる上記還元剤としては、例えば、鉄、亜鉛、マンガン、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カルシウムなどを挙げることができるが、亜鉛、マンガンが好ましい。これらの還元剤は、酸や有機酸に接触させることにより、より活性化して用いることができる。

【0036】また、このような触媒系において使用することのできる「塩」としては、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのナトリウム化合物、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸カリウムなどのカリウム化合物、フッ化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウムなどのアンモニウム化合物などを挙げることができるが、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、臭化カリウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウムが好ましい。

【0037】このような触媒系における各成分の使用割合は、遷移金属塩または配位子が配位された遷移金属(塩)が、上記モノマーp～sの総量1モルに対し、通常、0. 0001～10モル、好ましくは0. 01～0. 5モルである。0. 0001モル未満であると、重合反応が充分に進行せず、一方、10モルを超えると、分子量が低下することがある。

【0038】このような触媒系において、遷移金属塩および配位子を用いる場合、この配位子の使用割合は、遷移金属塩1モルに対し、通常、0. 1～100モル、好ましくは1～10モルである。0. 1モル未満では、触媒活性が不充分となり、一方、100モルを超えると、分子量が低下するという問題がある。

【0039】また、触媒系における還元剤の使用割合は、モノマーp～sの総量1モルに対し、通常、0. 1～100モル、好ましくは1～10モルである。0. 1モル未満であると、重合が充分進行せず、一方、100モルを超えると、得られるポリアリーレンの精製が困難になることがある。

【0040】さらに、触媒系に「塩」を使用する場合、その使用割合は、上記モノマーp～sの総量1モルに対し、通常、0. 001～100モル、好ましくは0. 01～1モルである。0. 001モル未満であると、重合速度を上げる効果が不充分であり、一方、100モルを超えると、得られるポリアリーレンの精製が困難となることがある。

【0041】本発明で使用することのできる重合溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ビロリドン、ヤーブチロラクトン、ヤーブチロラクタムなどを挙げることができ、テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ビロリドンが好ましい。これらの重合溶媒は、充分に乾燥してから用いることが好ましい。

【0042】重合溶媒中における上記モノマーp～sの総量の濃度は、通常、1～100重量%、好ましくは5～40重量%である。

【0043】また、本発明のポリアリーレンを重合する際の重合温度は、通常、0～200°C、好ましくは50～80°Cである。また、重合時間は、通常、0. 5～100時間、好ましくは1～40時間である。なお、本発明に用いられるポリアリーレンのポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常、1, 000～1, 000, 000である。

【0044】本発明に用いられるポリアリーレンのスルホン化物(スルホン化ポリアリーレン)は、スルホン酸基を有しない上記ポリアリーレンに、スルホン化剤を用い、常法によりスルホン酸基を導入することにより得ることができる。スルホン酸基を導入する方法としては、例えば、上記ポリアリーレンを、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、硫酸、亜硫酸水素ナトリウムなどの公知のスルホン化剤を用いて、公知の条件でスルホン化することができる(Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 3, p. 730 (1993); Polymer Preprints,

Japan, Vol. 42, No. 3, p. 736 (1994); Polymer Preprints, Japan, Vol. 42, No. 7, p. 2490~2492 (1993)】。

【0045】すなわち、このスルホン化の反応条件としては、上記ポリアリーレンを、無溶剤下、あるいは溶剤存在下で、上記スルホン化剤と反応させる。溶剤としては、例えばn-ヘキサンなどの炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ビロリドン、ジメチルスルホキシドのような非プロトン系極性溶剤のほか、テトラクロロエタン、ジクロロエタン、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。反応温度は、特に制限はないが、通常、-50~200°C、好ましくは-10~100°Cである。また、反応時間は、通常、0.5~1,000時間、好ましくは1~200時間である。

【0046】このようにして得られる、上記ポリアリーレンのスルホン化物(スルホン化ポリアリーレン)中の、スルホン酸基量は、重合体を構成する単位p~sの1ユニットに対して、通常、0.05~2個、好ましくは0.3~1.5個である。0.05個未満では、プロトン伝導性が上がらず、一方、2個を超えると、親水性が向上し、水溶性ポリマーとなってしまうか、また水溶性に至らずとも耐久性が低下する。

【0047】また、このようにして得られるポリアリーレンのスルホン化物(スルホン化ポリアリーレン)は、スルホン化前のベースポリマーの分子量が、ポリスチレン換算重量平均分子量で、1,000~1,000,000、好ましくは1,500~300,000である。1,000未満では、成形フィルムにクラックが発生するなど、塗膜性が不充分であり、また強度的性質にも問題がある。一方、1,000,000を超えると、溶解性が不充分となり、また溶液粘度が高く、加工性が不良になるなどの問題がある。

【0048】本発明の重合体組成物中の(A)成分の割合は、(A)~(B)成分中に、5~90重量%、好ましくは5~75重量%[(B)成分は95~10重量%、好ましくは95~25重量%]【ただし、(A)+(B)=100重量%】である。(A)成分が5重量%未満の場合【(B)成分が95重量%を超える場合】、得られる複合膜の韌性が充分ではなく、一方、95重量%を超える場合【(B)成分が5重量%未満の場合】、得られる複合膜の高湿含水時の強度、耐クリーブ性、ガス遮断性などが劣る。

【0049】(C)有機溶媒；本発明に用いられる(C)有機溶媒は、(A)~(B)成分の共通溶媒である。(C)有機溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ビロリドン、メタノール、テトラヒドロフラン、シク

ロヘキサン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、アーブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジェチレングリコールモノメチルエーテル、ジェチレングリコールジエチルエーテル、ジェチレングリコールジメチルエーテル、ジェチレングリコールエチルメチルエーテル、ジェチレングリコールモノエチルエーテル、ジェチレングリコールモノブチルエーテル、ブロビレングリコールメチルエーテルアセテート、ブロビレングリコールエチルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルアミルケトン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ベンタノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニ酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニ酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオニ酸メチル、3-メトキシプロピオニ酸エチル、3-エトキシプロピオニ酸メチル、3-メトキシプロピオニ酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、クロロホルム、塩化メチレンなどを挙げることができる。好ましくは、N-メチル-2-ビロリドン、メタノール、N, N-ジメチルホルムアミド、エチルカルビトール、メチルカルビトールである。

【0050】本発明の重合体組成物は、上記(A)プロトン伝導性を有するテトラフルオロエチレン共重合体と、(B)スルホン化ポリアリーレンと、(C)有機溶媒を含むが、組成物中における固形分濃度、すなわち、(A)~(B)成分の割合は、組成物中に、3~40重量%、好ましくは5~35重量%である。3重量%未満では、充分な厚さの塗膜が得られず、一方、40重量%を超えると、充分に流延せず、均一な塗膜が得られないことがある。

【0051】なお、本発明の重合体組成物は、上記(A)~(C)成分を主成分とするが、そのほか、必要に応じて添加剤を添加することができる。この添加剤としては、レベリング剤やシランカップリング剤などを挙げることができる。

#### 【0052】複合膜

本発明の重合体組成物を用い、例えば、プロトン伝導性に優れた複合膜(プロトン伝導膜)を製造するには、(A)~(B)成分を、(C)有機溶媒に溶解して、均質な溶液状の重合体組成物としたのち、基体上にキャスティングによりフィルム状に成形するキャスティング法などにより、フィルムを製造する方法が挙げられる。

【0053】ここで、本発明に使用される基体としては、ポリエチレンテレフタート(PET)フィルム、ポリブチレンテレフタート(PBT)フィルム、ナイ

ロン6フィルム、ナイロン6、6フィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリカーボネートフィルムなどのプラスチックフィルムのほか、ガラス板などが挙げられ、好ましくはPETフィルム、ガラス板である。また、この基体となるプラスチックフィルム（板）の厚みは、通常、50～250μm、好ましくは75～200μmである。また、ガラス板では、1～5mmの厚みである。

【0054】上記キャスティング法による製膜後、室温～200°C、好ましくは50～150°Cで、5～180分、好ましくは5～120分、加熱・乾燥することにより、本発明の複合膜が得られる。乾燥は、常圧～真空下の条件が適用できる。また、加熱は、逐次昇温して処理してもよい。

【0055】なお、本発明の複合膜は、複合膜の形成工程中、あるいは得られた複合膜に、電子線を照射し、硬化処理することも好ましい手段である。

【0056】本発明において、基体上に形成された複合膜、あるいは、得られた複合膜に電子線を照射する方法としては特に制限はないが、例えば、下記の条件で行うことが好ましい。

①雰囲気：窒素、アルゴンまたは真空（中でも、窒素下がさらに好ましい。）

②温度：20～450°C（室温から照射ポリマーのガラス転移温度がさらに好ましい。）

③電子線量：5～200Mrad（10～150Mradがさらに好ましい。）

【0057】窒素、アルゴンまたは真空の雰囲気下で、電子線照射を行なうと、複合膜が酸化されず、充分な耐熱性、耐久性を得ることができる。温度は、20～450°Cであれば、特に制限はないが、被照射ポリマーのガラス転移温度、もしくはこれより数10°C高い温度で行なえば、より効率的に硬化できる。電子線量が5～200Mradの範囲であると、ポリアリーレンのスルホン化物の分解を生起することなく、硬化反応を進行させることができる。5Mrad未満では、架橋に必要な照射エネルギーが得られず、一方、200Mradを超えると、ポリマーの一部が分解してしまうので、好ましくない。

【0058】本発明の重合体組成物より得られる複合膜（プロトン伝導膜）の乾燥膜厚は、通常、10～150μm、好ましくは20～80μmである。

【0059】本発明の重合体組成物より得られる複合膜（プロトン伝導膜）は、エラストマー状の（A）成分と、樹脂状の（B）スルホン化ポリアリーレンとが、溶液均質化を経て複合化されているので、プロトン伝導性を損なうことなく、ガス遮断性を維持しつつ、スルホン化ポリアリーレンのみからなる膜に比べて、強度的性質や韌性が改善される。したがって、本発明の複合膜は、例えば一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用高分子固体電解質、表示素子、各種センサー、信号伝

達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などに利用可能なプロトン伝導性の伝導膜に利用可能である。

#### 【0060】

【実施例】以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の各種の測定項目は、下記のようにして求めた。

#### 【0061】重量平均分子量

スルホン化前のポリマーの重量平均分子量は、溶媒にテトラヒドロフラン（THF）を用い、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって、ポリスチレン換算の分子量を求めた。

#### 【0062】スルホン化当量

得られたポリマーの水洗水が中性になるまで洗浄し、フリーザーの残存している酸を除いて、充分に水洗し、乾燥後、所定量を秤量し、THF／水の混合溶剤に溶解し、フェノールフタインを指示薬とし、NaOHの標準液にて滴定し、中和点から、スルホン化当量を求めた。

#### 【0063】引張強度

引張強度は、得られたフィルムの室温での引張試験によって測定した。

#### 弹性率

弹性率は、得られたフィルムの室温の引張試験の応力－歪曲線の引張初期の傾きから計算した。

#### 【0064】フィルム耐折性

耐折試験機を用い、屈曲回数166回／分、荷重200g、屈曲变形角度135°の条件で測定した。

#### 吸水率

室温で蒸留水に1時間フィルムを浸漬し、前後の重量変化から求めた。

#### 【0065】プロトン伝導度の測定

100%相対湿度下に置かれた直径13mmのフィルム状試料を、白金電極に挟み、密閉セルに封入し、インピーダンスアナライザー（HYP4192A）を用いて、周波数5～13MHz、印加電圧12mV、温度20°C、50°C、100°Cにてセルのインピーダンスの絶対値と位相角を測定した。得られたデータは、コンピュータを用いて発振レベル12mVにて複素インピーダンス測定を行い、プロトン伝導率を算出した。

#### 【0066】ガス透過性

高真空法ガス透過試験機を用い、30°Cの条件でのガス透過量を求め、単位時間、膜厚、圧力、面積に規格化した。

#### 【0067】実施例1

（A）成分として、市販のバーフルオロアルキルスルホン酸（デュボン社製、商品名：ナフィオン（Nafion））5重量%の低級脂肪族アルコール／水（80／20重量比）溶液からなる溶液〔アルドリッヂ（Aldrich）社製〕を用いた。一方、（B）成分として、重量平均分子量8,4万のポリ（4-フェノキシベンゾイ

ルー 1, 4-フェニレン) を濃硫酸でスルホン化したスルホン化物(繰り返し単位に対し、8.5モル%をスルホン化)の10重量%メタノール/水(80/20重量比)溶液を用いた。上記(A)成分の溶液と(B)成分の溶液とを、固形分比で25/75の重量組成比になるように配合し、この溶液を室温で攪拌し、混合して、均一溶液を調製した。得られた溶液は、淡黄色の透明溶液であった。なお、このときの均質溶液の固形分濃度は、8重量%であった。得られた溶液組成物を、ガラス基板上にドクターブレードを用いて流延し、80°Cで15分、100°Cで15分、150°Cで30分、180°Cで30分乾燥させて、膜厚3.0μmのしなやかな複合化フィルムを得た。得られた複合膜の評価結果を表1に示す。

## 【0068】実施例2

実施例1で用いたポリアリーレンであるポリ(4-フェノキシベンゾイル-1, 4-フェニレン)の単独重合体の代わりに、重量平均分子量9.9万の、(4-フェノキシベンゾイル-1, 4-フェニレン)の繰り返しユニット(A)と(ジフェニルメタノン-4, 4'-ジイソル)の繰り返しユニット(B)からなる共重合体[共重合組成:(A)/(B)=90/10重量%]のスルホン化膜(ユニット(A)の90モル%がスルホン化され\*)

		力学的性質					
		引張強度	弾性率	吸水率	プロトン	ガス透過	
		(MPa)	(GPa)	(回数)	(%)	(S/cm)	(Barrer)
実施例1		38	3.3	>1,000	23	0.06	2.0
実施例2		41	3.4	>1,000	24	0.06	1.8
比較例1		66	4.3	<200	25	0.07	0.98
比較例2		87	5.4	<500	30	0.07	0.89
比較例2		31	0.35	>1,000	15	0.05	4.4

## 【0073】

【発明の効果】本発明の重合体組成物は、エラストマー状の(A)プロトン伝導性を有するテトラフルオロエチレン共重合体と樹脂状の(B)スルホン化ポリアリーレンとが(C)有機溶媒により、溶液状態で均質化されているので、これより得られる複合膜は、プロトン伝導性を損なうことなく、ガス遮断性を維持しつつ、スルホン化ポリアリーレンのみからなる膜に比べて韌性を改善す

\* ている一方、ユニット(B)はスルホン化されていない)を用いた以外は、実施例1と同様にして複合膜を得た。結果を表1に示す。

## 【0069】比較例1

実施例1で用いたポリアリーレンであるポリ(4-フェノキシベンゾイル-1, 4-フェニレン)のスルホン化物の膜(膜厚3.0μm)の評価結果を表1に示す。

## 【0070】比較例2

実施例2で用いたポリアリーレンである(4-フェノキシベンゾイル-1, 4-フェニレン)の繰り返しユニット(A)と(ジフェニルメタノン-4, 4'-ジイソル)の繰り返しユニット(B)からなる共重合体[共重合組成:(A)/(B)=90/10重量%]のスルホン化物の膜(ユニット(A)の90モル%がスルホン化されている一方、ユニット(B)はスルホン化されていない)の膜厚3.0μmの評価結果を表1に示す。

## 【0071】比較例3

実施例1で用いた市販のバーフルオロアルキルスルホ酸の膜(デュポン社製、Nafion 112、膜厚5.0μm)の評価結果を表1に示す。

## 【0072】

## 【表1】

40 ることができる。したがって、本発明の複合膜は、伝導膜として、広い温度範囲にわたって高いプロトン伝導性を有し、かつ基板、電極に対する密着性が優れ、脆くなく強度において優れており、一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用高分子固体電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜などの伝導膜として利用可能であり、この工業的意義は極めて大である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D	165/00	C 0 9 D	165/00
H 0 1 B	1/06	H 0 1 B	1/06
	1/12		1/12
H 0 1 G	9/025	H 0 1 G	9/00
	9/028		9/02
			3 0 1 G
			3 3 1 G

F ターム(参考) 4J002 BD15W CE00X GD01 GQ00  
4J032 CA04 CB03 CC01 CD02 CE03  
CF03 CG06  
4J038 CD121 CD122 DC001 DC002  
GA02 GA09 GA12 GA13 MA06  
MA09 NA08 NA11 NA20 PB09  
PC03 PC08  
5G301 CA30 CD01